

FLUORINE-CONTAINING RUBBER COMPOSITIONS

Patent Number: JP52076359
Publication date: 1977-06-27
Inventor(s): OKA MASAHIKO; others: 04
Applicant(s):: DAIKIN IND LTD
Requested Patent: ■ JP52076359
Application Number: JP19750152123 19751220
Priority Number(s):
IPC Classification: C08L27/16 ; C08F214/22 ; C08J3/24 ; C08K5/04 ; C08K5/34
EC Classification:
Equivalents: JP1086027C, JP56029895B

Abstract

PURPOSE: Fluorine-containing rubber compositions obtained by incorporating an acid acceptor, a polyhydroxy aromatic compound and a specific quaternary ammonium compound with a fluorine-containing rubber which contains a two-stage copolymer.

Data supplied from the **esp@cenet** database - I2

⑩日本国特許庁(JP)

⑪特許出願公告

⑫特許公報(B2) 昭56-29895

⑬Int.Cl.³

C 08 L 27/12

C 08 K 5/05

C 08 L 51/06

識別記号

CAF

CAF

庁内整理番号

7102-4J

6911-4J

6911-4J

7167-4J

⑭公告 昭和56年(1981)7月11日

発明の数 1

(全13頁)

1

2

⑮フツ素ゴム組成物

⑯特 願 昭50-152123

⑰出 願 昭50(1975)12月20日

公 開 昭52-76359

⑱昭52(1977)6月27日

⑲発 明 者 岡正彦

高槻市高垣町66の15

⑳発 明 者 谷川晋午

茨木市新堂3の26の7

㉑発 明 者 鈴木武

長岡京市柴の里1の84

㉒発 明 者 友田正康

高槻市高垣町60の4

㉓発 明 者 植田豊

茨木市片桐町9の10

㉔出 願 人 ダイキン工業株式会社

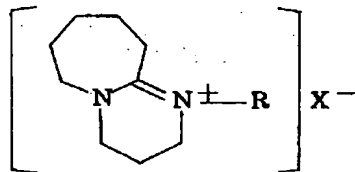
大阪市北区梅田1丁目12番39号新

阪急ビル

㉕代 理 人 弁理士 朝日奈宗太

㉖特許請求の範囲

1 フツ素ゴムに受酸剤、ポリヒドロキシ芳香族化合物、および一般式



(ただし、Rは炭素数1~24のアルキル基または炭素数7~20のアラルキル基であり、Xはハライド、ヒドロキシレート、アルコキシレート、カルボキシレート、フェノキサイド、スルフォネート、サルフェート、サルファイト、カーボネートなどのアニオン)を有する第4級アンモニウ

ム化合物、さらに必要に応じて充填剤を配合してなるフツ素ゴム組成物において、前記フツ素ゴムとして

28~92モル%のビニリデンフルオライド

5 単位を含むビニリデンフルオライドと少なくとも1種の他の含フツ素単量体との共重合体であつて、ビニリデンフルオライドと少なくとも1種の他の含フツ素単量体とを、

(1) 重合の第1段階において水溶性のラジカル重

10 合開始剤により重合して共重合体を生成させ、

(2) 重合の第2段階において第1段階で生成した共重合体の存在下で油溶性のラジカル重合開始剤により重合して共重合体を生成させる

ことにより製造され、前記第1段階の共重合体を

15 1~80重量%および前記第2段階の共重合体を20~99重量%含む弾性状共重合体

を使用することを特徴とするフツ素ゴム組成物。

発明の詳細な説明

本発明は加硫しうるフツ素ゴム組成物に関する。

20 さらに詳しくは、フツ素ゴムの加硫反応性ならびに加硫ゴムの圧縮永久ひずみがいちじるしく改善されたフツ素ゴム組成物に関する。

フツ素ゴム、たとえばビニリデンフルオライド

と少なくとも1種の他の含フツ素単量体との弾性

25 状共重合体(ビニリデンフルオライド-ヘキサフルオロプロペン二元共重合体、ビニリデンフルオ

ライド-テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオ

ロプロペン三元共重合体など)は、ジアミン化合物、有機過酸化物または適当な促進剤を併用した

30 ポリヒドロキシ芳香族化合物などの加硫剤により

加硫され、熱、油、溶剤、薬品などに対して卓越

した抵抗性を示すフツ素ゴム加硫物を与える。

本出願人は、先にすぐれた加工性と望ましい加

硫ゴム特性を与えるフツ素ゴムの加硫組成物、す

なわちフツ素ゴムに受酸剤、ポリヒドロキシ芳香

族化合物系の加硫剤および8-アルキル(または

アラルキル)-1・8-ジアザバイシクロ(5・

3

4・0) - 7 - ウンデセノニウムの陰イオン塩である第4級アンモニウム塩からなる促進剤を配合してなるフツ素ゴム組成物を開発した(特開昭48-55231号公報)が、本発明者らは、さらに前記組成物におけるフツ素ゴムとして、28~92モル%のビニリデンフルオライド単位を含むビニリデンフルオライドと少なくとも1種の他の含フツ素単量体との共重合体であつて、ビニリデンフルオライドと少なくとも1種の他の含フツ素単量体とを、

- (1) 重合の第1段階において水溶性のラジカル重合開始剤により重合して共重合体を生成させ、
- (2) 重合の第2段階において第1段階で生成した共重合体の存在下で油溶性のラジカル重合開始剤により重合して共重合体を生成させる

ことにより製造され、前記第1段階の共重合体を1~80重量%および前記第2段階の共重合体を20~99重量%含む弾性状共重合体を使用することにより、従来より知られているフツ素ゴム、たとえばビニリデンフルオライドと少なくとも1種の他の含フツ素単量体とを水性媒体中、過硫酸アンモニウムなどの水溶性の無機過酸化物(またはこれと還元剤を組み合わせて)の存在下に乳化重合してえられる弾性状共重合体(特公昭33-7394号公報、特公昭36-3495号公報、特公昭48-18957号公報)または有機溶剤を含む水性媒体中、ジイソプロピルパーオキシジカーボネートなどの油溶性の過酸化物の存在下に懸濁重合してえられる弾性状共重合体(特公昭49-29630号公報、特公昭49-29631号公報、米国特許第3801552号明細書)などを使用するに比して、フツ素ゴムの加硫反応性ならびに加硫ゴムの圧縮永久ひずみがいちじるしく改善されることを見出し、本発明を完成するにいたつた。

また、前記本発明における特定のフツ素ゴムを用いたばあい型流れ性が良好で、伸びの大きいいわゆるゴムらしい加硫ゴムをうることができる。さらに、本発明における特定のフツ素ゴムは熱安定性がすぐれ、前記従来のフツ素ゴムに比べてロール操作時におけるロール粘着性ないしは巻付性が程良いものであり、またえられる分出し生地の肌も良好であつて、能率的な作業が行なえるという利点がある。

4

本発明における特定のフツ素ゴムは28~92モル%のビニリデンフルオライドと少なくとも1種の他の共重合しうる含フツ素単量体との弾性状共重合体であつて、一般にビニリデンフルオライドと少なくとも1種の他の含フツ素単量体とを

- (1) 重合の第1段階において水溶性のラジカル重合開始剤により重合して共重合体を生成させ、
- (2) 重合の第2段階において第1段階で生成した共重合体の存在下で油溶性のラジカル重合開始剤に重合して共重合体を生成させる

ことにより製造される。本発明にとつて望ましいフツ素ゴムは、水溶性のラジカル重合開始剤による極限粘度(メチルエチルケトン溶媒中において温度35℃で測定、以下同様)が0.01~3.0、好ましくは0.3~2.0の共重合体成分(第1段階の重合による共重合体成分)1~80重量%、好ましくは2~40重量%と油溶性のラジカル重合開始剤による共重合体成分(第2段階の重合による共重合体成分)20~99重量%、好ましくは60~98重量%とを含み、しかもその極限粘度が0.4~1.3の範囲内にあるもので、とりわけ水溶性のラジカル重合開始剤における共重合体成分が1~80重量%と油溶性のラジカル重合開始剤による共重合体成分が20~99重量%との成分割合にあることが重要である。この成分割合の範囲からはずれるばあい、たとえば水溶性のラジカル重合開始剤による共重合体成分の割合が前記80重量%より大きいときは共重合体の加硫反応性ならびに圧縮永久ひずみ性が改善されがたく、また油溶性のラジカル重合開始剤による共重合体成分が前記99重量%より大きいときは重合反応中に共重合体の分散安定性が損なわれ、生成共重合体が凝析し重合がうまく進行せず、えられた共重合体もロール加工性、たとえばロール巻付性や分出し生地の均一性などを損なう傾向がある。また、90~98重量%のばあいは重合面での前記悪影響はなく、加硫反応性ならびに圧縮永久ひずみ性の面での特色がより顕著に現われる。

なお、第1段階の重合によつてえられる共重合体の極限粘度が0.01~3.0の範囲をはずれるときは、たとえ最終生成共重合体の極限粘度が0.4~1.3の範囲にあつたとしても、0.01よりも小さくは加硫反応性ならびに圧縮永久ひずみなどの物性面で好ましくなく、また3.0よりも大きく



5

ては加工性が劣るという問題があり、しかもこの範囲は第2段階の重合によつてえられる共重合体の分散安定性を保持するのにも充分なものである。また最終生成共重合体の極限粘度が前記の範囲をはずれるときは本発明の目的を達成する上で望ましくない。

本発明における特定のフツ素ゴムは、水溶性のラジカル重合開始剤による共重合体成分と油溶性のラジカル重合開始剤による共重合体成分との一種のブレンド物のごときものとも考えられるが、しかし通常の機械的な混合により製造せられるブレンド組成物とはその均質性およびその他の性質を異にしている。たとえば該フツ素ゴムは機械的ブレンド組成物に比して加硫反応性や圧縮永久ひずみ性の点ですぐれた挙動を示し、しかも好ましいロール加工性を有する。しかして本発明者らの研究の結果からすれば、確認はされていないが、前記の重合方法で製造されるフツ素ゴムは、主として第1段階の重合によつてえられる共重合体内部において第2段階の重合によつてえられる共重合体が均一に何らかの化学結合、たとえばグラフト化して生成してできたものと考えられる。

前記ビニリデンフルオライドと共重合しうる他の含フツ素単量体としては、たとえばテトラフルオロエチレン、トリフルオロエチレン、トリフルオロクロロエチレン、トリフルオロプロペン、ヘキサフルオロプロペン、ペンタフルオロプロペン、トリフルオロブテン、パーフルオロアルキルパーフルオロビニルエーテル（たとえばパーフルオロメチルパーフルオロビニルエーテルなど）などがその代表的なものとしてあげられる。

前記重合方法の第1段階と第2段階において使用する単量体の種類としては、同種の単量体を使用するのが普通であるが、目的に応じて異なつた種類の単量体を用いてもよい。後者の方法でえられる共重合体は、さらに種々の興味ある特性を示す。また、第1段階と第2段階で使用する単量体の組成は同一または異なつたものであつてもよい。

水溶性のラジカル重合開始剤としては、通常周知の水溶性の過酸化物が用いられ、たとえば過硫酸、過ホウ酸、過塩素酸、過リン酸、過炭酸などのアンモニウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、またジサクシニルパーオキサイド、*t*-ブチルパーマレエート、*t*-ブチルヒドロパーオキサ

6

ドなどが代表的なものとしてあげられる。前記の無機過酸化物は、還元剤たとえば亜硫酸、次亜硫酸、メタ亜硫酸などのアンモニウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩または容易に酸化される金属塩などと併用してもよい。しかし、より好ましくは過酸化物を単独で用いたばあいであつて、還元剤を併用したばあいに比べて一般に圧縮永久ひずみのすぐれた弾性状共重合体を与える。

油溶性のラジカル重合開始剤としては、通常周知の油溶性の過酸化物が用いられ、たとえばジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ*sec*-ブチルパーオキシジカーボネートなどのジアルキルパーオキシジカーボネート類、*t*-ブチルパーオキシイソブチレート、*t*-ブチルパーオキシビバレートなどのパーオキシエステル類、ジ*t*-ブチルパーオキサイドなどのジアルキルパーオキサイド類などが代表的なものとしてあげられ、とくにジイソプロピルパーオキシジカーボネートがもつとも好ましい結果を与える。

前記重合はフルオロオレフィン類の重合に採用される周知ないしは公知の重合条件によつて行なわれる。具体的な一態様について述べると、たとえばビニリデンフルオライド：ヘキサフルオロプロペンのモル比が78：22の弾性状共重合体を目的とするばあい、耐圧オートクレーブ内に水および初期仕込用単量体としてビニリデンフルオライド：ヘキサフルオロプロペンのモル比が53：47の混合単量体を所定の圧力となるまで仕込み、ついで攪拌しながら昇温し、温度が一定となつたところで水溶性のラジカル重合開始剤水溶液を加えて攪拌しながら重合を開始する。反応の進行に伴ない消費される単量体の組成と同じ組成（生成共重合体の単量体組成に相当する）の連続仕込み単量体を所定の重合圧を維持するように逐次追加仕込みをする。反応終了後未反応の単量体を放出し、目的の弾性状共重合体の水性乳濁液をうる。かくして第1段階によりえられた共重合体水性乳濁液は周知の方法、たとえば活性炭処理を行なつて未分解の水溶性のラジカル重合開始剤を分解する。

重合の第2段階においては、前記水性乳濁液を耐圧オートクレーブに仕込み、油溶性のラジカル重合開始剤を用いて第1段階における重合方法と同様にして重合を行なう。なお、第2段階の重合

7

に先だつて、前述のごとく第1段階で製造した水性乳濁液中に存在する未分解の水溶性のラジカル重合開始剤を分解するようにしてもよいが、通常は未分解の開始剤は少量しか含まれていないので、そのようなばあいにはあらためて開始剤の分解処理を行なう必要はない。

受酸剤については、2価の金属酸化物または2価の金属水酸化物が用いられ、たとえばマグネシウム、カルシウム、鉛、亜鉛などの酸化物または水酸化物があげられ、これらに弱酸の金属塩を加えてもよく、弱酸の金属塩としては、たとえばステアリン酸、安息香酸、炭酸、シュウ酸、亜リン酸などのバリウム、カリウム、鉛、カルシウムなどの塩が有効に用いられる。

加硫剤のポリヒドロキシ芳香族化合物としては、2・2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(ビスフェノールA)、2・2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)パーフルオロプロパン(ビスフェノールAF)、レゾルシン、1・3・5-トリヒドロキシベンゼン、1・7-ジヒドロキシナフタレン、2・7-ジヒドロキシナフタレン、1・6-ジヒドロキシナフタレン、4・4'-ジヒドロキシジフェニル、4・4'-ジヒドロキシスチルベン、2・6-ジヒドロキシアンスラセン、ヒドロキノン、カテコール、4・4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4・4'-ジヒドロキシジフェニルメタン、2・2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン(ビスフェノールB)、4・4'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)吉草酸、2・2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)テトラフルオロジクロロプロパン、4・4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4・4'-ジヒドロキシジフェニルケトン、トリ(4-ヒドロキシフェニル)メタン、3・3'・5・5'-テトラクロロビスフェノールA、3・3'・5・5'-テトラブロモビスフェノールAなどがあげられる。とくに好ましいポリヒドロキシ芳香族化合物としてはヒドロキノン、ビスフェノールA、ビスフェノールAF、4・4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4・4'-ジヒドロキシジフェニルメタン、ビスフェノールBなどがあげられる。またさらに、これらのアルカリ金属塩またはアルカリ土類金属塩であつてもよい。

促進剤の第4級アンモニウム塩としては、8-メチル-1・8-ジアザバイシクロ(5・4・

8

0)-7-ウンデセノニウムクロライド、8-メチル-1・8-ジアザバイシクロ(5・4・0)-7-ウンデセノニウムアイオダイド、8-メチル-1・8-ジアザバイシクロ(5・4・0)-7-ウンデセノニウムヒドロオキサイド、8-メチル-1・8-ジアザバイシクロ(5・4・0)-7-ウンデセノニウムメチルサルフェート、8-エチル-1・8-ジアザバイシクロ(5・4・0)-7-ウンデセノニウムブロマイド、8-プロピル-1・8-ジアザバイシクロ(5・4・0)-7-ウンデセノニウムブロマイド、8-ドデシル-1・8-ジアザバイシクロ(5・4・0)-7-ウンデセノニウムクロライド、8-ドデシル-1・8-ジアザバイシクロ(5・4・0)-7-ウンデセノニウムヒドロオキサイド、8-エイコシル-1・8-ジアザバイシクロ(5・4・0)-7-ウンデセノニウムクロライド、8-テトラコシル-1・8-ジアザバイシクロ(5・4・0)-7-ウンデセノニウムクロライド、8-ベンジル-1・8-ジアザバイシクロ(5・4・0)-7-ウンデセノニウムクロライド、8-ベンジル-1・8-ジアザバイシクロ(5・4・0)-7-ウンデセノニウムヒドロオキサイド、8-フェネチル-1・8-ジアザバイシクロ(5・4・0)-7-ウンデセノニウムクロライド、8-(3-フェニルプロピル)-1・8-ジアザバイシクロ(5・4・0)-7-ウンデセノニウムクロライドなどが例示される。

本発明における特定のフツ素ゴム100部(重量部、以下同様)に対する各加硫剤成分の使用量は、通常受酸剤は2~30部、なかんづく5~20部、加硫剤は0.5~5部、なかんづく1~2部、また促進剤の使用量は0.2~10、なかんづく0.2~3部とするのが好ましい。促進剤の使用量が前記の範囲以下であると一般に加硫が不充分となつたり、また前記範囲以上では弾性体としての望ましい性質が損われたりする傾向がある。

本発明においては、前記添加剤の使用のみで充分前述のすぐれた効果を達成せしめうるが、必要に応じてさらに適宜カーボンブラック、シリカ、クレー、珪藻土、タルクなどの充填剤や補強剤を配合することができ、さらに要すれば、本発明の趣旨を逸脱しない範囲であれば、少量の従来公知

9

の加硫剤の1種または2種以上を配合してもよい。またさらに可塑剤や着色料を添加することもできる。

かくしてえられる組成物は常法によつて加硫せられるが、たとえば該組成物をロール混練り後金型に入れ加圧して1次加硫し、ついで2次加硫する方法があげられる。一般に1次加硫の条件は、温度100～200℃、時間10～180分、圧力20～100 kg/cm² G程度の範囲から採用され、2次加硫の条件は、温度150～300℃、時間0～30時間程度の範囲から採用される。また他の加硫手段として、押出などの予備成形をしたのち加硫する方法、あるいはメチルエチルケトン、アセトン、シクロヘキサノンなどのケトン類、メチルエチルエーテル、ジエチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフランなどのエーテル類などの1種または2種以上を媒体とする溶液または分散液を調製し、これを紙、繊維、フィルム、シート、板、チューブ、パイプ、タンク、大型容器その他の成形品（繊維素系、合成樹脂製、金属製など）の表面上を被覆し加硫する方法などがいずれも有効に実施しうるのである。

つぎに参考例（本発明における特定のフツ素ゴムの製造例）、対照例（本発明における特定のフツ素ゴム以外のフツ素ゴムの製造例）および実施例をあげて本発明のフツ素ゴム組成物を説明する。

参考例 1

（第1段階の重合）

内容積3.6.6 lの重合槽に純水15 lを仕込み、系内をチツ素ガスで充分置換したのち、ビニリデンフルオリドヘキサフルオロプロペン混合単量体（モル比65：35）690 gを仕込み、攪拌しながら内温を80℃に上昇させた。ついでこれに過硫酸アンモニウム26.3 gを純水100 mlに溶解した溶液をチツ素ガスで圧入し重合を開始させた。同時にあらかじめ調製された濃度207 g/lの過硫酸アンモニウム水溶液を過硫酸アンモニウムの分解に見合う1 ml/minの速度で注入し、系内の未分解過硫酸アンモニウムの濃度を一定に保った。

重合の進行とともに圧力が降下するので、ビニリデンフルオリドヘキサフルオロプロペン混合単量体（モル比78：22）を逐次圧入し、反応圧力を8 kg/cm² Gに維持して反応を続け、

10

164分後に加熱、攪拌を停止して系内の単量体を放出し反応を停止させた。

かくしてえられた水性乳濁液の濃度は21.0重量%であり、該水性乳濁液の一部から常法により共重合体を取り出して極限粘度(η)を測定したところ0.90であつた。

（第2段階の重合）

前記第1段階の重合反応によつてえた水性乳濁液中には未分解の過硫酸アンモニウムを含んでいるので、この過硫酸アンモニウムを分解させるために該水性乳濁液を活性炭で処理した。

処理後の水性乳濁液3 lと純水12 lを内容積36.6 lの重合槽に入れ、系内をチツ素ガスで充分置換したのちビニリデンフルオリドヘキサフルオロプロペン混合単量体（モル比65：35）1200 gを仕込み、攪拌しながら内温を70℃に上昇させた。ついでこれにジソプロピルパーオキシジカーボネート15 gをチツ素ガスで圧入し重合を開始させた。

重合の進行とともに圧力が降下するので、ビニリデンフルオリドヘキサフルオロプロペン混合単量体（モル比78：22）を逐次圧入し、反応圧力を14 kg/cm² Gに維持して反応を続け、185分後に加熱、攪拌を停止して系内の単量体を放出し反応を停止させた。

かくしてえられた水性乳濁液の濃度は21.0重量%であり、該水性乳濁液中の共重合体の極限粘度(η)は0.89であつた。

参考例 2～7

参考例1の第1段階の重合反応によつてえられた水性乳濁液を用い、参考例1の第2段階の重合反応に準じた重合反応が繰返された。その結果を第1表に示す。

参考例 8

（第1段階の重合）

内容積36.6 lの重合槽に純水15 lを仕込み、系内をチツ素ガスで充分置換したのち、ビニリデンフルオリドヘキサフルオロプロペンテトラフルオロエチレン混合単量体（モル比46.5：37.0：16.5）900 gを仕込み、攪拌しながら内温を100℃に上昇させた。ついでこれに過硫酸アンモニウム69 gを純水360 mlに溶解した溶液を1.0 ml/minの速度で注入した。

重合の進行とともに圧力が降下するので、ビニ

11

リデンフルオライドーヘキサフルオロプロペンーテトラフルオロエチレン混合単量体(モル比 6 3.5 : 1 8.0 : 1 8.5)を逐次圧入し、反応圧力を10 kg/cm²Gに維持して反応を続け、130分後に加熱、攪拌を停止して系内の単量体を放出し反応を停止させた。

かくしてえられた水性乳濁液の濃度は25.2重量%であり、該水性乳濁液の一部から常法により三元共重合体を取り出して極限粘度(η)を測定したところ0.89であつた。

(第2段階の重合)

前記第1段階の重合反応によつて水性乳濁液中の未分解過硫酸アンモニウムを分解させるために活性炭処理を行ない、ついで処理後の水性乳濁液0.2ℓと純水0.8ℓを内容積3ℓの重合槽に入れ、系内をチツ素ガスで充分置換したのちビニリデンフルオライドーヘキサフルオロプロペンーテトラフルオロエチレン混合単量体(モル比4 6.5 : 3 7.0 : 1 6.5)120gを仕込み、攪拌しながら内温を70℃に上昇させた。ついでこれをジイソプロピルパーオキシジカーボネート3.0gをチツ素ガスで圧入し重合を開始させた。

重合の進行とともに圧力が降下するので、ビニリデンフルオライドーヘキサフルオロプロペンーテトラフルオロエチレン混合単量体(モル比 6 3.5 : 1 8.0 : 1 8.5)を逐次圧入し、反応圧力を14 kg/cm²Gに維持して反応を続け、60分後に加熱、攪拌を停止して系内の単量体を放出し反応を停止させた。

かくしてえられた水性乳濁液の濃度は22.0重量%であり、該水性乳濁液中の三元共重合体の極限粘度(η)は0.95であつた。

対照例 1

参考例1の第1段階の重合反応が繰返され、参考例1の第1段階の重合反応におけると同様の水性乳濁液をえた。

対照例 2

ラジカル重合開始剤としてジイソプロピルパーオキシジカーボネートを用いて参考例1の第1段階の重合反応に準じて重合を行ない共重合体の水

12

性乳濁液をえた。

このばあい共重合体の収率が低いばかりでなく、生成共重合体が重合槽の器壁や攪拌翼にいちじるしく付着しているのが観察された。

対照例 3

参考例8の第1段階の重合反応が繰返され、参考例8の第1段階の重合反応におけると同様の水性乳濁液をえた。

対照例 4

10 内容積3 6.6ℓの重合槽に脱酸素した純水15ℓとメチルセルロース(粘度50 cP)4.5gを仕込み、内部の空気をチツ素ガスで置換したのちに減圧状態で1・1・2-トリクロロ-1・2・2-トリフルオロエタン(以下、フロン-113という)4.5ℓを吸入させた。ついでビニリデンフルオライドーヘキサフルオロプロペンーテトラフルオロエチレン混合単量体(モル比3 4.5 : 5 8 : 7.5)を40℃で10 kg/cm²Gになるように仕込み、攪拌しながら温度を40℃に保つた。20 ついでジイソプロピルパーオキシジカーボネート6.0gをフロン-113の100mlに溶解してチツ素ガスで圧入し重合を開始させた。

一方、別の内容積20ℓの密閉容器にビニリデンフルオライドーヘキサフルオロプロペンーテトラフルオロエチレン混合単量体(モル比6 4 : 1 8 : 1 8)を充填して前記重合槽に連結し、重合反応の進行に伴なう圧力の低下をこの混合単量体で補いながら反応を続け、28.9分後に加熱、攪拌を停止して系内の単量体を放出し反応を停止させた。

かくしてえられた共重合体は3860gであり、その極限粘度(η)は1.10であつた。

対照例 5

対照例1でえた共重合体と対照例2でえた共重合体とを重量比95 : 5の割合でロール上で機械的に均一に混合してブレンド共重合体をえた。

対照例 6

対照例3でえた三元重合体と対照例4でえた三元共重合体とを重量比95 : 5の割合で機械的に均一に混合してブレンド三元共重合体をえた。

第 1 表

	参 考 例 番 号					
	1	2	3	4	5	6
VdF/HFP または VdF/HFP/TFE	78/22	78/22	78/22	78/22	78/22	78/22
共重合体の得量(%)	3900	116	211	204	304	237
第1段階の重合体(%)	695	46.4	46.4	11.6	46.4	46.4
(η)	0.89	0.73	0.49	0.48	0.59	0.96

	参考例番号		対 照 例 番 号			
	7	8	1	2	3	4
VdF/HFP または VdF/HFP/TFE	78/22	63.5/ 18.0/ 18.5	78/22	78/22	63.5/ 18.0/ 18.5	63.5/ 18.0/ 18.5
共重合体の得量(%)	215	280	3980	1100	5070	3860
第1段階の重合体(%)	11.6	56.4	—	—	—	—
(η)	0.78	0.95	0.90	0.73	0.89	1.10

(注) VdF: ビニリデンフルオライド、HFP: ヘキサフルオロプロペン、
TFE: テトラフルオロエチレン

(加硫実施例)

参考例1～8および対照例1～6でえられたフツ素ゴムに第2表に示される組成で加硫剤、加硫促進剤およびその他の添加剤を水冷下ゴムロール上に順次加え混練し、そのまま1夜放置して熟成させた。

その後再練りを行なつてから、分出しを行ない所定形状に截断後金型に入れ第2表に示す温度で20分間1次加硫を行ない、約2mm厚さのシードおよび約13mm厚さのブロックにそれぞれ成形した。

ついで金型から取出し、電気炉内において第2表に示す温度で24時間処理し2次加硫を完結させた。

実施例1～12においてはロール巻付性は良好であり、分出し生地は均一な表面を呈していた。また型流れ性も望ましいものであつた。

かくしてえられた加硫ゴムのシートおよびブロックを用いて100%引張応力、引張強さ、伸び、かたさと圧縮永久ひずみを測定した(測定法はJIS K 6301による)。

また各加硫用組成物について、JSR型キュラストメーターⅢ型によりモールドチャンバー1号、振動数6cpm、測定温度150℃、170℃または180℃の条件下で加硫試験を行ない、加硫度、誘導時間、適正加硫時間を求めた。

結果を第2表に示す。

第 2 表

		実 施 例 番 号				
		1	2	3	4	5
フ ツ 素 ゴ ム		参考例1	参考例2	参考例3	参考例4	参考例5
組 成 物	フツ素ゴム (部)	100	100	100	100	100
	ミディアム・サーマル・カーボン (部)	20	20	20	20	20
	酸化マグネシウム (高活性) (部)	3	3	3	3	3
	酸化マグネシウム (低活性) (部)	—	—	—	—	—
	水酸化カルシウム (部)	6	6	6	6	6
	ヒドロキノン (部)	—	—	—	—	—
	ビスフエノールAF (部)	2	2	2	2	2
	ビスフエノールA (部)	—	—	—	—	—
	4・4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル (部)	—	—	—	—	—
	4・4'-ジヒドロキシジフェニルメタン (部)	—	—	—	—	—
	ヘキサメチレンジアミンカーバメート (部)	—	—	—	—	—
	N・N'-ジシンナミリデン-1・6-ヘキサメチレンジアミン (部)	—	—	—	—	—
	DBU塩 (部)	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
加硫試験	最低粘度 (kg)	0.41	0.29	0.07	0.07	0.16
	加硫度 (kg)	3.67	3.52	1.34	1.83	3.00
	誘導時間 (分)	3.1	4.2	5.0	4.5	4.7
	適正加硫時間 (分)	4.8	6.1	7.3	6.2	6.6
	加硫速度 (分)	1.7	1.9	2.3	1.7	1.9
加 硫	1次加硫温度 (℃)	170	170	170	170	170
	2次加硫温度 (℃)	230	230	230	230	230
加硫ゴム	100%引張応力 (kg/cm ²)	43	55	34	39	43
	引張強さ (kg/cm ²)	146	150	117	110	133
	伸 び (%)	220	210	240	230	220
	かたさ (Hs)	73	74	73	74	73
圧縮永久ひずみ	200℃×24時間 (%)	7	8	10	10	9



17

18

		実 施 例 番 号				
		6	7	8	9	10
フツ素ゴム		参考例6	参考例7	参考例8	参考例1	参考例1
組 成 物	フツ素ゴム (部)	100	100	100	100	100
	ミデイアム・サーマル・カーボン (部)	20	20	20	20	20
	酸化マグネシウム (高活性) (部)	3	3	3	3	3
	酸化マグネシウム (低活性) (部)	—	—	—	—	—
	水酸化カルシウム (部)	6	6	6	6	8
	ヒドロキノン (部)	—	—	—	—	—
	ビスフェノールAF (部)	2	2	2	—	—
	ビスフェノールA (部)	—	—	—	1.6	1.6
	4・4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル (部)	—	—	—	—	—
	4・4'-ジヒドロキシジフェニルメタン (部)	—	—	—	—	—
	ヘキサメチレンジアミンカーバメート (部)	—	—	—	—	—
	N・N'-ジシンナミリデン-1・6-ヘキサメチレンジアミン (部)	—	—	—	—	—
	DBU塩 (部)	0.30	0.30	0.35	0.35	0.30
加硫試験	最低粘度 (kg)	0.56	0.35	0.52	0.40	0.41
	加硫度 (kg)	3.99	3.90	3.41	3.51	3.67
	誘導時間 (分)	3.7	4.0	4.0	3.3	3.6
	適正加硫時間 (分)	5.6	5.6	6.8	5.5	6.3
	加硫速度 (分)	1.9	1.6	2.8	2.2	2.7
加 硫	1次加硫温度 (℃)	170	170	180	170	170
	2次加硫温度 (℃)	230	230	230	230	230
加硫ゴム	100%引張応力 (kg/cm ²)	49	51	58	52	55
	引張強さ (kg/cm ²)	130	144	151	146	139
	伸 び (%)	210	220	230	210	210
	かたさ (Ha)	74	75	75	74	74
圧縮永久ひずみ	200℃×24時間 (%)	7	7	10	9	8



		実施例番号		比 較 例		
		1 1	1 2	1	2	3
フ ツ 素 ゴ ム		参考例1	参考例1	対照例1	対照例2	対照例3
組 成 物	フツ素ゴム (部)	100	100	100	100	100
	ミディウム・サーマル・カーボン (部)	20	20	20	20	20
	酸化マグネシウム (高活性) (部)	3	3	3	3	3
	酸化マグネシウム (低活性) (部)	—	—	—	—	—
	水酸化カルシウム (部)	7	8	6	6	6
	ヒドロキノン (部)	—	—	—	—	1.2
	ビスフェノールAF (部)	—	—	2	2	—
	ビスフェノールA (部)	—	—	—	—	—
	4・4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル (部)	1.6	—	—	—	—
	4・4'-ジヒドロキシジフェニルメタン (部)	—	1.6	—	—	—
	ヘキサメチレンジアミンカーバメート (部)	—	—	—	—	—
	N・N'-ジシンナミリデン-1・6-ヘキサメチレンジアミン (部)	—	—	—	—	—
	DBU塩 (部)	0.35	0.35	0.35	0.3	0.55
加硫試験	最低粘度 (kg)	0.41	0.39	0.38	0.33	0.49
	加硫度 (kg)	3.47	3.66	3.96	3.62	3.94
	誘導時間 (分)	3.0	3.9	4.3	3.3	4.7
	適正加硫時間 (分)	5.3	7.2	9.2	6.8	9.2
	加硫速度 (分)	2.3	3.4	4.9	3.5	4.5
加 硫	1次加硫温度 (℃)	170	170	170	170	180
	2次加硫温度 (℃)	230	230	230	230	230
加硫ゴム	100%引張応力 (kg/cm ²)	44	48	58	56	62
	引張強さ (kg/cm ²)	126	137	150	152	182
	伸 び (%)	200	190	190	200	220
	かたさ (Hs)	73	75	75	74	70
圧縮永久ひずみ	200℃×24時間 (%)	8	8	11	9	12

21

22

		比 較 例				
		4	5	6	7	8
フ ツ 案 ゴ ム		対照例4	対照例5	対照例6	対照例1	対照例1
組 成 物	フツ素ゴム (部)	100	100	100	100	100
	ミディアム・サーマル・カーボン (部)	20	20	20	20	20
	酸化マグネシウム(高活性)(部)	3	3	3	3	—
	酸化マグネシウム(低活性)(部)	—	—	—	—	15
	水酸化カルシウム (部)	6	6	6	6	—
	ヒドロキノン (部)	1.2	—	1.2	—	—
	ビスフェノールAF (部)	—	2	—	—	—
	ビスフェノールA (部)	—	—	—	—	—
	4・4'-ジヒドロキシジフェニルエテル (部)	—	—	—	1.60	—
	4・4'-ジヒドロキシジフェニルメタン (部)	—	—	—	—	—
	ヘキサメチレンジアミンカーバメート (部)	—	—	—	—	1.5
	N・N'-ジシナミリデン-1・6-ヘキサメチレンジアミン (部)	—	—	—	—	—
	DBU塩 (部)	0.55	0.3	0.55	0.40	—
加硫試験	最低粘度 (kg)	0.27	0.23	0.36	0.35	0.51
	加硫度 (kg)	4.97	3.58	4.90	3.77	3.19
	誘導時間 (分)	3.1	3.2	3.2	7.5	2.0
	適正加硫時間 (分)	6.8	6.9	6.9	13.0	18.0
	加硫速度 (分)	3.7	3.7	3.7	5.5	16.0
加 硫	1次加硫温度 (℃)	180	170	180	170	150
	2次加硫温度 (℃)	230	230	230	230	200
加硫ゴム	100%引張応力 (kg/cm ²)	87	56	86	55	52
	引張強さ (kg/cm ²)	132	150	137	158	170
	伸 び (%)	140	190	150	190	220
	かたさ (Hs)	72	75	71	74	75
圧縮永久ひずみ	200℃×24時間 (%)	13	10	13	11	36

		比 較 例		
		9	10	11
フ ツ 案 ゴ ム		対照例1	参考例1	参考例1
組 成 物	フツ案ゴム (部)	100	100	100
	ミディアム・サーマル・カーボン (部)	20	20	20
	酸化マグネシウム (高活性) (部)	—	—	—
	酸化マグネシウム (低活性) (部)	15	15	15
	水酸化カルシウム (部)	—	—	—
	ヒドロキノン (部)	—	—	—
	ビスフェノールAF (部)	—	—	—
	ビスフェノールA (部)	—	—	—
	4・4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル (部)	—	—	—
	4・4'-ジヒドロキシジフェニルメタン (部)	—	—	—
	ヘキサメチレンジアミンカーバメート (部)	—	1.5	—
	N・N'-ジシンナミリデン-1・6-ヘキサメチレンジアミン (部)	3.0	—	3.0
	DBU塩 (部)	—	—	—
加硫試験	最低粘度 (kg)	—	0.63	—
	加硫度 (kg)	—	3.45	—
	誘導時間 (分)	—	1.5	—
	適正加硫時間 (分)	—	15.8	—
	加硫速度 (分)	—	14.3	—
加 硫	1次加硫温度 (℃)	160	150	160
	2次加硫温度 (℃)	200	200	200
加硫ゴム	100%引張応力 (kg/cm ²)	40	44	31
	引張強さ (kg/cm ²)	161	157	136
	伸 び (%)	260	220	260
	かたさ (Hs)	76	74	74
圧縮永久ひずみ	200℃×24時間 (%)	43	36	47

注 1 各実施例および比較例で用いたフツ案ゴムはその製造例番号で示した。

2 DBU塩：8-ベンジル-1・8-ジアザローバイシクロ(5・4・0)-7-ウンデセニウムクロライド

25

第2表の結果より、加硫反応性、加硫ゴムの諸物性の中でもとくに伸びおよび圧縮永久ひずみの点において本発明における特定のフツ素ゴムは、過硫酸アンモニウムまたはジイソプロピルパーオキシジカーボネートをそれぞれ重合開始剤として用いてえたフツ素ゴムのばあい、あるいはそれら

26

のブレンド物のばあいに比しすぐれていることがわかる。また、本発明における特定のフツ素ゴムにヘキサメチレンジアミンカーバメート、N・N'-ジシンナミリデン-1・6-ヘキサメチレンジアミンを加硫剤として用いたばあいは加硫ゴムの圧縮永久ひずみが劣ることが明らかである。